

文章编号: 0254-5357(2008)05-0386-03

应用流动注射导数光度法测定矿石中钒

赵珍义, 宋金和, 于吉, 李鲲
(辽宁大学化学学院, 辽宁 沈阳 110036)

摘要: 在自行研制的一套流动注射分析装置上, 实现了导数光度法测定金属矿样中钒含量。利用二安替比林基-(对二甲氨基)苯基甲烷与钒显色的适宜条件($\lambda_{\max} = 552 \text{ nm}$), 一次注样产生两个拐点导数光度值(ΔA), 进样频率为 110 次/h, 钒含量在 0~0.18 $\mu\text{g/mL}$ 符合比尔定律。方法操作简单, 用于矿石和炉渣样品中痕量钒的测定, 结果令人满意。

关键词: 流动注射分析; 二安替比林基-(对二甲氨基)苯基甲烷; 导数光度法; 钒; 矿样
中图分类号: O657.32; O614.511 **文献标识码:** B

Determination of Vanadium in Ore Samples by Flow Injection-Derivative Spectrophotometry

ZHAO Zhen-yi, SONG Jin-he, YU Ji, LI Kun
(College of Chemistry, Liaoning University, Shenyang 110036, China)

Abstract: The paper presents the determination of trace vanadium in ore samples by derivative spectrophotometry, based on the chromatogenic reaction of diantipyryl-(*p*-dimethylamino)-phenylmethane (DADM) with vanadium ($\lambda_{\max} = 552 \text{ nm}$), in a homemade flow injection system. Two inflexion points of the derivative absorbance (ΔA) could be obtained in one injection. The method provides linear dynamic range of 0~0.18 $\mu\text{g/mL}$ for vanadium with sampling frequency of 110 injections per hour. The method has been applied to the determination of trace vanadium in ores with satisfactory results.

Key words: flow injection analysis (FIA); diantipyryl-(*p*-dimethylamino)-phenylmethane (DADM); derivative spectrophotometry; vanadium; ore sample

流动注射分析(FIA)摆脱了平衡理论的束缚, 具有分析速度快、精密度高、节省试剂的特点, 在光度分析中得到广泛应用^[1-2]。某些二安替比林基的芳香族衍生物作为 V、Ce、Cr 的光度显色剂已有报道^[3-7]。在酸性介质中, 二安替比林基-(对二甲氨基)苯基甲烷与 V(V) 反应生成红色产物($\lambda_{\max} = 550 \text{ nm}$), 本文利用此反应, 将两组自行研制的流动比色装置分别固定在双光束分光光度检测器的样品光束和参比光束位置^[8-9], 实现了导数光度法检测痕量钒。实验表明, 显色反应速度快, 选择性好, 进样频率高(110 次/h), 一次进样可产生正负两峰导数光谱吸收曲线($\Delta A = A_a - A_b$)。方法应用于矿样中微量钒的测定, 获得满意的结果。

1 实验部分

1.1 仪器及主要试剂

UV-3400 型双光束紫外可见分光光度计(日本日立公司); FIA-T1 通用型流动注射分析仪(东北电力学院仪

表厂); 旋转式采样阀(沈阳电影反光镜厂); AA 700 原子吸收分光光度计(美国 PerkinElmer 公司); 光程 10 mm 流动比色装置^[10](自制, 已获国家专利)。

钒标准溶液: 准确称取高纯 V_2O_5 , 按常规方法配制成 100 $\mu\text{g/mL}$ 的储备溶液, 并逐级稀释成 1 $\mu\text{g/mL}$ 的标准溶液。

载流 C: 二次蒸馏水; 显色剂 R_1 : 2 g/L 二安替比林基-(对二甲氨基)苯基甲烷(DADM)-乙醇溶液; 试剂 R_2 : 4.5 mol/L H_3PO_4 。

所用试剂均为分析纯, 水为二次蒸馏水。

1.2 实验装置和方法

装置的流路如图 1 所示。蠕动泵的三个通道分别泵取载流 C、试剂 R_1 和试剂 R_2 , 另一个通道通过进样阀泵取和注入样品 S。被注入的样品经过反应管盘(R_c) 显色反应后进入以串联方式相连的两流通池。当通过样品池产生正吸收峰(A_a), 而后通过参比池产生负吸收峰(A_b), 即一次进样同时产生正负两吸收峰的导数光谱值($\Delta A = A_a - A_b$)。依据 ΔA 与样品中钒含量关系进行定量分析。

收稿日期: 2007-11-18; 修订日期: 2007-12-28

作者简介: 赵珍义(1952-), 男, 辽宁大连人, 副教授, 研究方向为天然药物的合成及动态在线检测分析。E-mail: xm_xu@163.com。

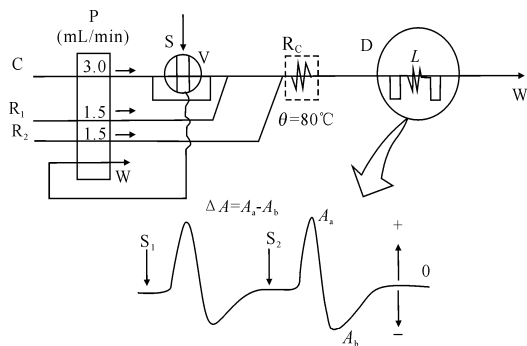


图1 实验装置流路及响应曲线

Fig. 1 Schematic diagram of experiment manifold and response curve

C—载流; R₁, R₂—试剂; P—蠕动泵; S—样品; V—进样阀;

R_C—反应管长; D—检测器; L—两池相连管长; W—废液;

ΔA —导数光度值; A_a, A_b—分别为两池吸光度;

S₁—第1次进样; S₂—第2次进样。

2 结果与讨论

2.1 吸收波长的确定

在一个动态检测中显色剂与V反应没有达到平衡,采用停流法测量不同波长下的吸光度。实验表明,V与显色剂反应颜色与手动平衡状态(550 nm)略有不同,红移至 $\lambda_{\max} = 552 \text{ nm}$ 。

2.2 酸度、显色剂浓度和进样体积的选择

显色反应只有在酸性介质中才能进行,在中性和碱性条件下几乎不发生反应。试验了H₃PO₄、HCl、H₂SO₄和HAc不同种酸的影响,结果表明H₃PO₄效果最佳,因此本文选用H₃PO₄(4.5 mol/L)介质。显色剂DADM浓度为2 g/L。取样环在100~300 μL 改变进样体积,考虑到显色反应速度和进样频率,择其适中的体积200 μL 。

2.3 管长和流量的确定

反应管盘的长短,不仅影响分析速度,而且直接影响到显色反应的程度。本体系化学反应速度较快,选用管盘R_C=120 cm。两池相连的管长L对A_a没有任何影响;但A_b随管长L的增加而变小,进样频率亦变慢。本实验选择L=12 cm。载流C和试剂R₁、R₂的流量比为2:1:1,总液流量为6.0 mL/min。

2.4 显色温度和稳定性

温度的改变对显色反应影响非常明显。水浴温度在20~80 $^{\circ}\text{C}$,吸光度呈增大趋势;温度再升高,吸光度增加变缓。水浴温度控制在 $\theta = 80^{\circ}\text{C}$,用停流法显色后3 h内吸光度恒定不变,说明形成的配合物稳定。

2.5 工作曲线、精密度和检测限

在已选定的实验条件下进行测试,V量在0~0.18 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 符合比尔定律。对浓度依次变化的V标准系列进行测定,每个样品平行注入两次,获得标准工作曲线。由图2可见,回归方程线性关系良好,相关系数为0.9996。

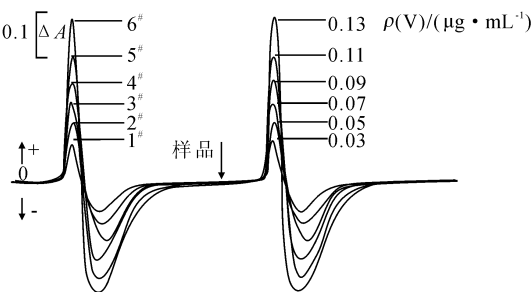


图2 钒的标准工作曲线

Fig. 2 Calibration curves of vanadium

对0.11 $\mu\text{g}/\text{mL}$ V(V)连续测定12次,相对标准偏差(RSD)为1.1%。对注入的空白溶液所产生信号标准偏差3倍时,由工作曲线计算方法检测限为0.005 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

2.6 共存离子的影响

在上述实验条件下,对0.08 $\mu\text{g}/\text{mL}$ V(V)进行测定,下列共存离子含量(mg)不干扰(相对误差RE \leq 5%):Mg²⁺、Ca²⁺ 3, Mn²⁺、Al³⁺、Ca²⁺、SiO₃²⁻、Fe³⁺ 2, Co²⁺ 0.5, Pb²⁺、Zn²⁺、Ba²⁺、Bi(III) 0.1, Ni²⁺ 0.05, Mn(VII) 0.06, Cr³⁺、Hf(IV)、Mo(VI) 0.02, Zr(IV)、Ce(IV) 0.01, Cu²⁺ 0.005, Ti(IV) 0.004, W(VI) 0.002; Cr(VI)、Sn(IV)及As(III)有严重干扰;柠檬酸、EDTA和F⁻负干扰严重。在试样处理过程中,As(III)被氧化为As(V);Cr(VI)的干扰可用HClO₄挥发驱赶消除;一般试样Sn(IV)含量低,可不考虑其干扰。显色反应体系要避免开柠檬酸、EDTA和NaF试剂的使用。

3 样品分析

称取各种矿样约0.1 g于铁坩锅中,用Na₂O₂作熔剂,于650 $^{\circ}\text{C}$ 熔融10 min,取出冷却后熔块加入几滴乙醇,置于250 mL烧杯中,加入约50 mL水,加热煮沸浸取熔块,用滤纸过滤浸取液,再用NaOH溶液分几次洗涤沉淀,滤液收集于100 mL容量瓶中,以二次蒸馏水稀释至刻度,摇匀。按实验方法显色测定导数光度值(ΔA),分析结果与原子吸收光度法(AAS)相对照,见表1。

表1 样品分析与方法对照

Table 1 Comparison of analytical results of vanadium in samples

试样编号	$\rho(\text{V})/(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$					RSD/%
	AAS法	本法分次测定值				
GSO-1 (钒钛炉渣)	1.30	1.32	1.33	1.34	1.33	0.96
GSO-2 (钒钛炉渣)	1.23	1.21	1.22	1.21	1.21	0.45
GSO-3 (钛精矿)	0.47	0.45	0.46	0.45	0.45	0.91
GSO-4 (矿样)	0.022	0.023	0.022	0.024	0.023	1.18
GSO-5 (矿样)	0.0078	0.0082	0.0081	0.0082	0.0083	1.1

4 结语

本研究用导数光度检测技术,是利用样品通过样品光束和参比光束的时间差而产生的导数光度值(ΔA),一次进样便产生正负两拐点,操作简单,分析速度快(110样/h)。对双光束光度计不需做任何改动,扩大了仪器的应用范围。本方法的另一优点是分析灵敏度也得到一定的提高。如普通流动注射分析法只能获得与样品光束相应的吸光度值,而本方法实际获得的导数光谱却是样品光束和参比光束两吸收谱带加和的结果,因此分析灵敏度是普通光度法的1.7倍,具有较好的选择性,适合于批量快速检测矿样中微量钒。

5 参考文献

[1] Chi Yuwu, Duan Jianping, Lin Shudan, Chen Guonan. Flow injection system equipped with a newly designed electrochemiluminescent detector and its application for detection of 2-thiouracil[J]. *Anal Chem*, 2006, 78(5): 1568 - 1573.

- [2] Lean Hlabangana, Javier Saurina, Santiago Hernandez-Cassou. Flow-injection differential spectrophotometric pH selectivity system for the determination of cyclamate contaminants[J]. *Microchimica Acta*, 2005, 150: 115 - 123.
- [3] 徐其亨, 阮琼. 在吐温 40 和锰存在下二安替比林基乙烯基与钒显色反应的研究[J]. *分析化学*, 1988, 16(4): 351 - 354.
- [4] 阮琼, 李碧玉, 白世发, 张本勇. 二安替比林-(*o*-羟基)苯基甲烷分光光度法测定钒[J]. *冶金分析*, 2005, 25(3): 73 - 75.
- [5] 周世萍, 段德良, 杨光宇, 尹家元, 杨文凡. 二安替比林对羟基苯乙烯基甲烷与钒的高灵敏显色反应[J]. *岩矿测试*, 2000, 19(2): 116 - 118.
- [6] 李强, 徐其亨. 二安替比林基-(3-羟基)苯基甲烷光度法测定痕量钒[J]. *分析试验室*, 1995, 14(3): 8 - 10.
- [7] 杨晓云, 周中万, 徐其亨. 二安替比林基氯代苯基甲烷与钒(V)显色反应的研究[J]. *分析化学*, 1994, 22(1): 44 - 46.
- [8] 赵珍义. 双光束流动注射光度法测定生活用水中氯离子[J]. *分析测试学报*, 1997, 16(5): 32 - 34.
- [9] 赵珍义, 韩光喜, 徐锐. FIA 微分光度法测定合金钢中钒的含量[J]. *光谱实验室*, 2007, 24(4): 656 - 658.
- [10] 赵珍义. 多通道流动注射比色装置: 中国, 91210726. x[P]. 1992-05-20.

欢迎订阅

欢迎投稿

欢迎刊登广告

《分析测试学报》

国内刊号: CN 44 - 1318/TH

邮发代号: 46 - 104

国际刊名代码 CODEN: FCEXES

国际标准刊号: ISSN 1004 - 4957

国外代号: BM 6013

广告经营许可证: 440000100186

《分析测试学报》是由中国分析测试协会、中国广州分析测试中心共同主办的全国性学术刊物,中文核心期刊。刊登质谱学、光谱学、色谱学、波谱学、电化学、电子显微学等方面的分析测试新理论、新方法、新技术的研究成果,介绍新仪器装置及在生物、医药、化学化工、商检、食品检验等方面实用性强的实验技术。适合科研院所、高等院校、检测机构、医药、卫生以及厂矿企业分析测试工作和管理人员阅读。

经过多年的发展,本刊已成为国内知名的化学类核心期刊。2006年,影响因子在全国分析学科刊物排名中列第1名,被引频次每年递增约30%,稿源丰富,基金论文比超过70%。近几年,本刊刊发的论文被美国《化学文摘》(CA)收录率达94%,2006年引文频次在CA千种表中国部分中列第38名,并被国际上其他知名的数据库如日本《科技文献速报》、俄罗斯《文摘杂志》、英国《分析文摘》(AA)、《质谱公报》等收录。中文核心期刊入选《中文核心期刊要目总览》(2004年版);进入由全国8000种期刊遴选出的500种科技期刊组成的《中国科技期刊精品数据库》;《中国学术期刊综合评价数据库》(CAJCED)统计刊源;《中国科技论文统计源期刊》(中国科技核心期刊);《中国科学引文数据库》来源期刊;《中国期刊全文数据库》(CJFD)收录期刊;《中国核心期刊(遴选)数据库》收录;《中国学术期刊》(光盘版)全文收录期刊;《中国期刊网》全文收录期刊;《中国学术期刊文摘》(中、英文版)收录为源期刊等。

本刊为月刊,国内外公开发行。大16开,单价:12.00元/册,全年144元。请在全国各地邮局订阅。未在邮局订到者可直接向本编辑部补订。

补订办法: 请从邮局汇款至广州市先烈中路100号《分析测试学报》编辑部 (邮编: 510070)

写明订户单位、详细地址、邮编、收刊人姓名及补订份数(全年或某期)。

电话: (020)87684776 或 37656606

网址: http://www.fxcsxb.com

E-mail: fxcsxb@china.com